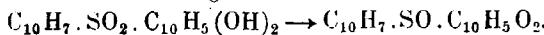


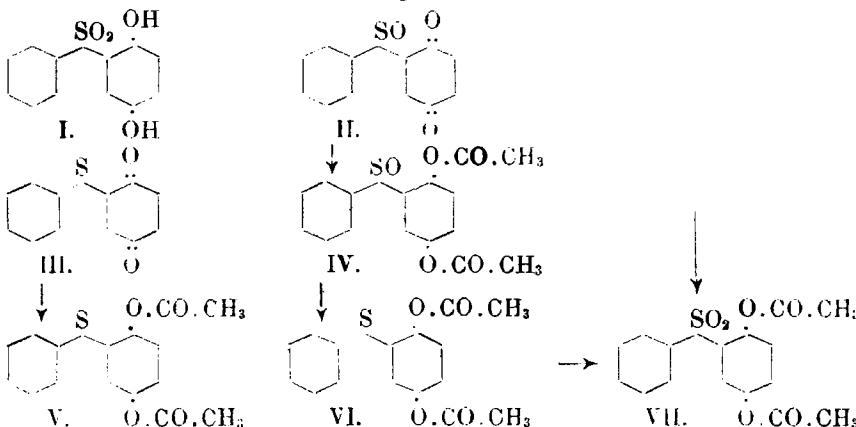
330. O. Hinsberg: Über Derivate des Dioxy-diphenylsulfons.

(Eingegangen am 20. Juli 1923.)

Vor einigen Jahren wurde mitgeteilt¹⁾, daß 2- α -Naphthalinsulfon-1,4-dioxy-naphthalin bei 175° unter Wasserabgabe in ein Sulfoxidchinon übergeht, welches sehr wahrscheinlich als ein Isoderivat im Sinne der Schwefel-Isomerie aufgefaßt werden muß:



Es schien von Interesse, eine weitere Verbindung dieser Körperklasse kennen zu lernen; ich bin hierzu von dem einfachsten Sulfon dieser Art, dem **Phenyl-p-dioxophenyl-sulfon** (I), ausgegangen. Die Erwartung, daß dieses Sulfon, ähnlich wie das oben erwähnte Sulfon der Naphthalin-Reihe bei höherer Temperatur in ein Sulfoxyd-chinon der Isoreihe (II) übergeht, ist nicht getäuscht worden²⁾. Allerdings verläuft die Reaktion infolge der hohen Temperatur, welche angewandt werden muß, wenig glatt; die Ausbeuten an Iso-Sulfoxyd-chinon wurden durch die Bildung hochmolekularer Nebenprodukt, sowie durch das Auftreten eines zweiten, gut krystallisierten Produktes, welchem sehr wahrscheinlich die Formel III zukommt beeinträchtigt.



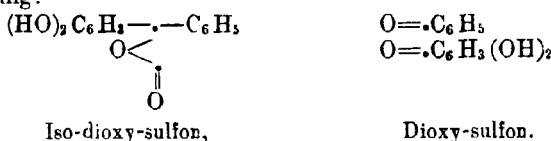
Die Verbindungen II und III konnten bisher nicht völlig getrennt werden. Behandelt man das Gemisch mit Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub bei Zimmertemperatur, so erhält man zwei leicht trennbare Verbindungen von der Struktur IV und V. Wird die Einwirkung von Zinkstaub und Anhydrid längere Zeit auf dem Wasserbade fortgesetzt, so erhält man statt der Verbindung IV das zugehörige Sulfid (VI).

Die Sulfide V und VI gehen bei der gelinden Oxydation mit Hydroperoxyd in Eisessig in die entsprechenden Sulfoxide über. Bei energetischer Oxydation mit Hydroperoxyd entsteht aus dem Sulfid VI oder dem zugehörigen Sulfoxid IV das Iso-diacetyl-dioxy-diphenylsulfon (VII). Es konnte noch nicht ganz rein erhalten werden. Doch steht soviel fest, daß es völlig verschieden von dem Diacetyl derivat des normalen Dioxy-diphenylsulfons ist.

¹⁾ B. 52, 28 [1919].

2) Der Übergang in Sulfoxid-chinone bei hoher Temperatur scheint eine allgemeine Reaktion der 1,1- und 1,2-Dioxy-diarylsulfone zu sein.

Beim Verseifen mit verd. Natronlauge geht die Isoverbindung in eine gelb gefärbte Substanz über die sehr wahrscheinlich identisch mit dem Iso-sulfoxid-chinon ist. Es ist durch Wasser-Abspaltung aus dem offenbar nur in alkalischer Lösung beständigen Iso-dioxy-diphenylsulfon entstanden. Hier zeigt sich ein tiefgreifender Unterschied in dem Verhalten der raumisomeren Dioxy-sulfone, denn das normale Sulfon geht, wie bereits erwähnt, erst bei hoher Temperatur (260°) unter Abspaltung von Wasser in Iso-sulfoxid-chinon über. Die von mir bereits früher angewendeten Raumformeln für Verbindungen dieser Art, deren Verschiedenheit auf Schwefel-Isomerie beruht, tragen diesen Verhältnissen einigermaßen Rechnung:



Iso-phenyl-sulfoxid-chinon und Iso-diphenylsulfid-chinon (II und III).

p-Dioxy-diphenylsulfon wird in Portionen von 3–4 g in einem Reagensrohr mit einigen mg Phosphorpentooxyd gemischt. Man erhitzt vorsichtig über der Flamme des Bunsen-Brenners, bis stürmische Gasentwicklung (Wasserdampf) eintritt, und erwärmt nach Ablauf derselben ein zweites Mal bis zum Aufwellen der braunroten Schmelze. Die Reaktionstemperatur beträgt 250–270°. Man läßt auf 100° abkühlen und löst dann die Schmelze in dem mehrfachen Volumen warmen Eisessigs auf. Die rotbraunen Lösungen von 10 solcher Operationen werden vereinigt und nach 24 Stdn. von hochschmelzenden Abscheidungen abfiltriert. Versetzt man das Filtrat mit wenig Wasser, so scheidet sich innerhalb 12 Stdn. ein weiterer Teil der Verunreinigungen ab, von denen gleichfalls abfiltriert wird. Nach Wiederholung dieser Prozedur erhält man eine gelbrote Lösung, welche nur noch die beiden oben angeführten Verbindungen enthält.

Eine Trennung derselben ist bisher nicht gelungen; die hier folgende Beschreibung bezieht sich denn auch auf ein Produkt, welches neben Iso-phenylsulfoxid-chinon noch ungefähr 10% des Biphenylensulfid-chinons enthält. Gelbbraune, feine Nadelchen vom Schmp. 80—85°, leicht löslich in Eisessig und Chloroform mit gelbroter Farbe, schwer löslich in Alkohol. Sie werden von Natronlauge beim schwachen Erwärmen gelöst und geben mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung. Beim Behandeln mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in Eisessig wird sehr annähernd 1 Mol. des Hydrazins aufgenommen, ein Beweis für die Chinonstruktur der beiden Substanzen.

0.208 g Sbst. wurden in essigsaurer Lösung mit überschüssigem *p*-Nitrophenylhydrazin stehen gelassen. Dann wurde das gelbrote Kondensationsprodukt mit Wasser ausgefällt und abfiltriert. Im Filtrat färbte man das nicht in Reaktion getretene Hydrazin durch Benzaldehyd aus und wog nach dem Trocknen. Es wurden verbraucht 0.1444 g *p*-Nitrophenylhydrazin. Für die Verbindung $C_6H_5\cdot SO\cdot C_6H_3(:O)(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)$ (mit 10% der entsprechenden Diphenylenverbindung) berechnen sich 0.1372 g.

Das Reaktionsprodukt ist ein rot gefärbtes Pulver; es löst sich in Natronlauge mit intensiv gelb-roter Farbe.

0.1195 g Sbst.: 0.2757 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 0.4004 g CO₂, 0.0621 g H₂O. — 0.1438 g Sbst.: 0.1468 g BaSO₄.

C₁₂H₈O₃S. Ber. C 62.07, H 3.45, S 13.80. Gef. C 62.92, 62.75, H 3.95, 3.89, S 13.98.

Der Mehrgehalt von 0.7—0.8% C ist der Beimengung des kohlenstoffreicherem Diphenylsulfid-chinons zuzuschreiben.

Iso-diacetoxy-diphenylsulfid (VI).

Das eben beschriebene Präparat wird in Portionen von 10 g in überschüssigem Essigsäure-anhydrid aufgelöst und nun unter Umschwenken mit Zinkstaub versetzt. Man erwärmt unter öfterem Schütteln etwa 5 Stdn. auf dem Wasserbade, erhitzt zuletzt kurze Zeit zum Sieden und filtriert heiß vom überschüssigen Zinkstaub ab, der dann noch mit Eisessig ausgewaschen wird. Aus dem Filtrat wird das Reaktionsprodukt als hellgelbe Masse durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Man extrahiert es mehrmals mit warmem Methylalkohol, verdunstet das Lösungsmittel und zieht den Rückstand wieder mit etwa 30° warmem Methylalkohol aus, wobei noch etwas schwerlösliche Substanz zurückbleibt. Der in Methylalkohol leichtlösliche Teil des Rohprodukts, das Iso-diacetoxy-diphenylsulfid krystallisiert beim Verdunsten aus diesem Lösungsmittel in gelben Nadelchen vom Schmp. 65°. Die Verbindung ist leichtlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Durch kurzes Kochen mit Natronlauge und wenig Alkohol wird sie zu dem Dioxy-sulfid verseift: braune Nadelchen vom Schmp. 75°, die noch einer näheren Untersuchung entgegensehen.

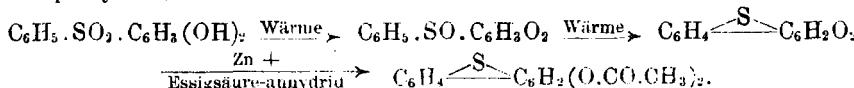
0.1159 g Sbst.: 0.2696 g CO₂, 0.0463 g H₂O.

C₁₆H₁₄SO₄. Ber. C 63.44, H 4.44. Gef. C 63.58, H 4.63.

Iso-diacetoxy-diphenylsulfid (V).

Der in Methylalkohol unlösliche Teil des Rohprodukts läßt sich aus Essigsäure in gelben Kräställchen erhalten, bei 126° schmelzen. Sie sind leichtlöslich in Eisessig und Chloroform. Beim Verseifen entsteht eine noch nicht näher untersuchte Dioxyverbindung.

Die Analyse ergibt, daß die Verbindung 2 Atome Wasserstoff weniger enthält als das eben beschriebene Sulfid. Daß dieser H-Verlust einer Diphenyl-Bindung entspricht, welche die beiden Benzolkerne des Iso-phenylsulfoxid-chinons, welches zunächst beim Erhitzen des Dioxy-diphenylsulfons entsteht, bei der hohen Reaktions-temperatur verbunden hat, ist höchst wahrscheinlich, denn die einfachste Verbindung dieser Art, das Diphenylsulfid, geht bei hoher Temperatur zum Teil gleichfalls in das Diphenylderivat über.



0.1256 g Sbst.: 0.2951 g CO₂, 0.0461 g H₂O.

C₁₆H₁₂SO₄. Ber. C 64.0, H 4.0. Gef. C 64.07, H 4.08.

Iso-diacetoxy-diphenylsulfoxid (IV).

Läßt man die eben beschriebene Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid bei Zimmer-Temperatur vor sich gehen — nur zum Schluß wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt —, so entsteht, da in diesem Falle nur die Chinongruppe reduziert wird, das dem Diacetoxy-sulfid zugehörige Sulfoxid. Die Diphenylenverbindung wird auch hier in Form des — eben beschriebenen — Sulfids erhalten.

Die Trennung der beiden Verbindungen geschieht wieder durch Extraktion des Reaktionsprodukts mit Methylalkohol, in welchem das Sulfoxid

leicht löslich ist. Es krystallisiert nach öfterem Umlösen aus Methylalkohol in Form von farblosen Schuppen vom Schmp. 95°. Die Lösungen in Alkohol und Essigsäure sind gelb gefärbt. Derselbe Körper entsteht, wenn man das Sulfid vom Schmp. 65° in Eisessiglösung mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd in geringem Überschuß etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Man fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol.

0.1507 g Sbst.: 0.33 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

C₁₆H₁₄SO₅. Ber. C 60.4, H 4.4. Gef. C 59.72, H 4.13.

Iso-diacetoxy-diphenylsulfoxid.

Das Sulfid V läßt sich durch Hydroperoxyd in Eisessig-Lösung leicht zum Sulfoxid oxydieren. Man verwendet 1½ Mol. gew. Peroxyd in 30% Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in rein gelben Nadelchen. Schmp. 185°. Schwerlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Eisessig.

0.1376 g Sbst.: 0.3037 g CO₂, 0.046 g H₂O.

C₁₆H₁₂SO₅. Ber. C 60.7, H 3.86. Gef. C 60.20, H 3.71.

Iso-diacetoxy-diphenylsulfon (VII).

Sowohl das Iso-diacetoxy-diphenylsulfid wie das zugehörige Sulfoxid lassen sich, wenn auch schwierig durch Hydroperoxyd zum Sulfon oxydieren. Die besten Resultate erhält man, wenn man Wasser bei der Reaktion möglichst ausschließt, etwa nach folgender Vorschrift:

Das eben genannte Sulfid wird in Essigsäure-anhydrid aufgelöst unter Hinzufügen von 1/3 Vol. 30-proz. Hydroperoxyd (2½–3 Mol.). Man erwärmt 3–4 Stdn. auf dem Wasserbad, fällt das Oxydationsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert es aus Methylalkohol. Die erste Krystallisation wird verworfen, da sie noch Sulfoxid enthält. Aus den Mutterlaugen krystallisiert das Sulfon in farblosen, feinen Schuppen³⁾. Es schmilzt unter 100°; eine genaue Angabe des Schmp. erübrigt sich noch, da die im Laufe der Untersuchung hergestellten Präparate noch nicht ganz übereinstimmend schmelzen. In Alkohol, Essigsäure und Chloroform ist das Sulfon leicht löslich.

Eine Reinigung des Rohprodukts läßt sich auch durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Ligroin erreichen, wobei die erste Abscheidung noch Verbindungen mit höherem C-Gehalt enthält. Man erhält so ein Produkt, welches mit 1/2 Mol. Chloroform krystallisiert. Von verd. Natronlauge wird das Sulfon bei Gegenwart von etwas Alkohol rasch verseift. Hierbei entsteht, wie schon in der Einleitung erwähnt, nicht etwa ein Iso-dioxysulfon, sondern eine gelb gefärbte Verbindung, welche sehr wahrscheinlich identisch mit dem Iso-sulfoxid-chinon ist.

Der Vergleich mit dem durch Erhitzen von normalem Dioxy-sulfon erhaltenen Präparat wird dadurch erschwert, daß letzteres noch nicht ganz einheitlich gewonnen worden ist. Die Schmelzpunkte stimmen bis auf einige Grade überein. Die Nitrophenyl-hydrazone der beiden auf verschiedenem Wege gewonnenen Präparate haben gleiche Eigenschaften; sie zeigen u.a. die gleiche Färbung beim Auflösen in verd. Natronlauge.

0.0952 g Sbst.: 0.2007 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.1632 g Sbst.: 0.3453 g CO₂, 0.0567 g H₂O.

C₁₆H₁₄SO₆. Ber. C 57.49, H 4.19. Gef. C 57.49, 57.7, H 4.18, 3.84.

C₁₆H₁₄SO₆ + 1/2 CHCl₃. Ber. CHCl₃ 15.11. Gef. CHCl₃ 15.33.

³⁾ Gelblich gefärbte Präparate enthalten etwas Iso-sulfon-chinon.

Diacetoxy-diphenylsulfon.

Zum Vergleich wurde die Diacetylverbindung des normalen Sulfons vom Schmp. 195° durch Erwärmen dieses mit Essigsäure-anhydrid dargestellt. Die in Alkohol und Essigsäure leichtlösliche Verbindung krystallisiert aus verd. Alkohol in Blättchen oder zugespitzten Prismen vom Schmp. 129°. Verd. Natronlauge verseift zum Dioxy-sulfon.

Freiburg i/B.

381. W. Borsche und K. Thiele: Über Tetrahydro- γ -pyrone (II.)¹⁾.

[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. Juli 1923.)

Wie viele andere ungesättigte Stoffe, denen gegenüber die früheren Methoden der Wasserstoff-Anlagerung versagten, haben auch die γ -Pyrone erst mit Hilfe des Verfahrens der katalytischen Hydrierung zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen reduziert werden können. Sie ergeben dabei 3-Keto-pantan-1.5-oxyde, ringförmig gebaute Substanzen, die ihrer Konstitution nach zwischen den gesättigten isocyclischen Ketonen der hydro-aromatischen Reihe und den heterocyclischen γ -Piperidonen stehen und dadurch ein gewisses Interesse besitzen. Leider sind sie auch auf dem neu erschlossenen Wege noch nicht ganz leicht zugänglich. Denn γ -Pyron selbst lässt sich zwar glatt hydrieren, aber seine präparative Gewinnung im Großen ist trotz aller Verbesserungen, die sie in den letzten Jahren erfahren hat, noch immer umständlich und zeitraubend. α, α' -Dimethyl- γ -pyron dagegen, das als solches bequem zu beschaffen ist, widersetzt sich der Wasserstoff-Aufnahme sehr viel energischer als das Anfangsglied der Reihe. So hat uns die Untersuchung der nachfolgend beschriebenen Tetrahydro- γ -pyron-Abkömmlinge mehr Mühe gekostet, als in unseren kurzen Angaben über sie zum Ausdruck kommt.

Beschreibung der Versuche.

Den früheren Angaben über Darstellung und Eigenschaften von Tetrahydro- γ -pyron und Tetrahydro- α, α' -dimethyl- γ -pyron haben wir nicht viel hinzuzufügen. Wir hydrierten in einem Ansatz gewöhnlich 10 g Ausgangsmaterial. Die Aufnahme des berechneten Volumens H_2 erforderte dann im einen Fall 2 Tage, im anderen 2 Wochen und mehr, auch wenn wir wiederholt frischen Katalysator nachfüllten. Danach wurde vom Pd abdestilliert, mit Kaliumcarbonat Tetrahydro- γ -pyron oder mit Ammoniumsulfat Tetrahydro-dimethyl- γ -pyron ausgesalzen, mit Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und rektifiziert.

I. Abkömmlinge des Tetrahydro- γ -pyrons $OC < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > O$.
(3-Keto-pantan-1.5-oxyds),
3-Oximino-pantan-1.5-oxyd, $C_5H_9O_2N$.

10 g Tetrahydro- γ -pyron werden mit einer Lösung von 8 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 25 ccm Wasser vermischt, vorsichtig mit 6 g Natriumcarbonat versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Abtreiben des Äthers hinterbleibt das Oxim als farbloses,

¹⁾ I. Mitteilung: B. 48, 682 [1915].